

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 62007748 A

(43) Date of publication of application: 14 . 01 . 87

(51) Int. Cl C08K 3/22
 A01N 25/08
 A01N 59/16
 C01B 33/28
 C08K 3/34
 C08K 9/06
 C09C 1/28

(21) Application number: 60146773
(22) Date of filing: 04 . 07 . 85

(71) Applicant: KANEBO LTD HAGIWARA
 GKEN:KK

(72) Inventor: HAGIWARA ZENJI
 UCHIDA SHINJI
 ANDO SATOSHI
 NOHARA SABURO

(54) HYDROPHOBIC ANTIFUNGAL ZEOLITE
COMPOSITION AND ITS PRODUCTION

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled composition with hygroscopicity inherent in zeolite suppressed, suitable as additive to polymeric materials, by coating liquid paraffin on the surface of activated zeolite having antifungal metal.

CONSTITUTION: Either natural or synthetic zeolite with a molar ratio: SiO₂/Al₂O₃ 1.5 (e.g., analcime, A-type

zeolite) is immersed in an aqueous solution of antifungal metal (e.g., Ag, Cu, Zn) ion to perform ion exchange to prepare activated zeolite containing the antifungal metal. The resulting zeolite is impregnated at 70°C with either liquid paraffin with a specific gravity 0.8W0.9 and viscosity 9.5W80cst or its solution followed by separation of the solid phase from the liquid phase, the resultant zeolite phase being heated to 150°C to expel the residual solvent, thus obtaining the objective composition.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

⑮ 公開特許公報 (A) 昭62-7746

⑯Int.Cl. ¹	識別記号	序内整理番号	⑰公開 昭和62年(1987)1月14日
C 08 K 3/22	CAG	6845-4J	
A 01 N 25/08		7215-4H	
		7144-4H	
C 01 B 59/16		Z-6750-4G	
C 08 K 33/28		6845-4J	
C 08 K 3/34	CAG	6845-4J	
9/06	CAG	7102-4J	審査請求 未請求 発明の数 2 (全11頁)
C 09 C 1/28			

⑯発明の名称 疎水性を有する抗菌性ゼオライト組成物及びその製造方法

⑰特願 昭60-145773

⑰出願 昭60(1985)7月4日

⑱発明者 萩原 善次 草津市橋岡町3番地の2

⑲発明者 内田 真志 名古屋市名東区猪高町大字高針字原162 第3神丘ビル303号

⑳発明者 安藤 懿 大阪市城東区鴫野西5の1の2の604

㉑発明者 野原 三郎 西宮市高座町13番10号

㉒出願人 鐘紡株式会社 東京都墨田区墨田5丁目17番4号

㉓出願人 株式会社萩原技研 草津市橋岡町3番地の2

㉔代理人 弁理士 松井 光夫

明細書

いずれか一つに記載の組成物。

1. 発明の名称

疏水性を有する抗菌性ゼオライト組成物及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 抗菌性金属を有する活性化された天然または合成ゼオライト及びその表面上にコーティングされた流动パラフィンより成る疏水性を有する抗菌性ゼオライト組成物。
- (2) 流動パラフィンが0.8～0.9の比重(15/4℃)及び9.5～8.0 cStの粘度(57.8℃における動粘度)を有するものである特許請求の範囲第1項記載の組成物。
- (3) ゼオライトが少くとも1.5のSiO₂/Al₂O₃モル比を持つ特許請求の範囲第1項又は第2項記載の組成物。
- (4) 抗菌性金属が銀、銅、亜鉛、水銀、錫、鉛、ビスマス、カドミウム、クロム、コバルト、ニッケルの群より選ばれた1種または2種以上の金属である特許請求の範囲第1～3項の

(5) 抗菌性金属がゼオライトのイオン交換可能な部分に保持されている特許請求の範囲第1～4項のいずれか一つに記載の組成物。

(6) 抗菌性金属を有する活性化された天然または合成ゼオライトを流动パラフィン又はその溶液で含浸処理した後、固相と液相を分離し、次いで処理済みゼオライト相から残存する導体を除去することにより疏水性を有する抗菌性ゼオライト組成物を作る方法。

(7) 含浸処理を50℃以上での温度下で行い、溶媒の除去を50℃以上に加熱することにより行う特許請求の範囲第5項記載の方法。

(8) ゼオライトが粉末、粒状体又は予め成形された成形体である特許請求の範囲第6項又は第7項記載の方法。

(9) 抗菌性金属を有する活性化された天然または合成ゼオライトが、抗菌性金属イオンの溶液によりゼオライトを含浸してイオン交換により抗菌性金属を与えられたものである特許請

求の範囲第6～8項のいずれか一つに記載の方法。

- (10) 流動パラフィンと難燃性溶媒からなる溶液を用いて含浸処理を行う特許請求の範囲第6～9項のいずれか一つに記載の方法。
- (11) 流動パラフィンが0.8～0.9の比重(15/4℃)及び9.5～8.0 cStの粘度(37.8℃における動粘度)を有するものである特許請求の範囲第6～10項のいずれか一つに記載の方法。
- (12) ゼオライトが少くとも1.5の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を持つ特許請求の範囲第6項～第11項のいずれか一つに記載の方法。
- (13) 抗菌性金属が銀、銅、亜鉛、水銀、錫、鉛、ビスマス、カドミウム、クロム、コバルト、ニンケルの群より選ばれた1種または2種以上の金属である特許請求の範囲第6～12項のいずれか一つに記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

(特願昭58-7361など)。例えば抗菌性ゼオライト微粉末は紙組成物、天然または合成のゴム組成物、プラスチック組成物、ならびに顔料組成物(非沈降性および脱消しペイント)などに添加し均一に分散させた場合にカビに対する抵抗性が大になり、また各種の細菌に対する殺菌や抗菌能を高める効果があることが確認されている。前記の高分子体として、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート、ポリアセタール、エビヨン樹脂、アクリル樹脂、弾性樹脂、ポリウレタンなどの熱可塑性合成高分子、フェノール樹脂、ユリヤ樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂などの熱硬化性合成高分子、レーヨン、キュプラ、アセテート、トリアセテートなどの再生または半合成高分子などが例示される。ところが上記の高分子体や纖維形成を目的とする有機高分子体(例えばナ

本発明は疎水性を有する抗菌性ゼオライト組成物及びその製造方法に関するものである。さらに詳しくは本発明は抗菌性金属を有する活性状態にある天然または合成ゼオライトを疎水性を有する流動パラフィン又はその溶液で処理して、ゼオライト本来の吸湿能を極力抑え、疎水性を有する抗菌性ゼオライト組成物及びその製造方法を提供するものである。

種々のゼオライトを熱的に活性化してその中の結晶水を除去することにより、ゼオライト母体に空洞が形成され、ここで水分吸着や他のガスの選択的吸着が行なわれることは公知の事実である。かかるゼオライトの吸着特性を利用して、乾燥(除湿)、ガス精製、浸漬の分野でゼオライトは広く利用されている。上述のゼオライトに抗菌性金属イオンを担持させた抗菌性ゼオライト微粉末または微粒子はフィラーとして各種の高分子体に添加された場合、高分子体に抗菌能を付し、また高分子体の性質や機能の改善に著しい効果をもたらすことが判明している

イロン6、ナイロン66、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタート、ポリエチレンなど)及びゴム組成物、顔料組成物に抗菌性ゼオライトの微粒子を添加し、これを均一に分散させる場合に、抗菌性ゼオライト中に含有される水分が均一分散を妨害したり、また発泡の原因となつて悪影響を与える原因となる。さらに上述の有機高分子体をうすいフィルム状に成型したり、または紡糸する際に、ゼオライトに吸着されていた微量水分のために膨潤現象が起り、これがフィルムの不均一性あるいは紡糸工程での糸切れの原因となる。通常の場合、高分子体への練り込みに使用される各種の汎用ゼオライトや抗菌性ゼオライトは活性化された微粉末状で添加されるのが通例であるが、かかる状態のゼオライト微粉末は極めて活性であるために空気ガス中の水分を容易に吸着して、前述の如く、高分子体の機能に悪影響をおよぼすことを本発明者は多くの試験により確認している。

本発明の目的は前述の高分子体の添加に使用

される活性化された各種の抗菌性ゼオライト微粉末の吸湿能を抑制するための経済的な凍水化技術を確立することにあり、また他の目的は抗菌性ゼオライト成形体の吸湿能を一時的に抑制する技術を確立することにある。本発明者は上記を目的として抗菌性ゼオライトの凍水化に関する一連の試験を実施し得られた結果を説意検討したところ流動パラフィン又はその溶液でコーティング処理して得た抗菌性ゼオライトが、上記問題点を解決された抗菌性ゼオライト組成物であることを見出し、本発明に到達した。

[問題点を解決するための手段]

すなわち本発明は、抗菌性金属を有する活性化された天然または合成ゼオライト及びその表面上にコーティングされた流動パラフィンより成る凍水性を有する抗菌性ゼオライト組成物を提供する。

また本発明は、上記の凍水性を有する抗菌性ゼオライト組成物を作る方法において、抗菌性金属を有する活性化された天然または合成ゼオ

ライトを流動パラフィン又はその溶液で含浸処理した後、固相と液相を分離し、次いで処理済みゼオライト相から残存する溶媒を除去することにより凍水性を有する抗菌性ゼオライト組成物を作る方法を提供する。

以下に本発明を詳細に説明する。本発明は抗菌性金属を有する活性化された天然または合成ゼオライトを凍水性の流動パラフィン又はその溶液で処理することにより得られる凍水性を有する抗菌性ゼオライト組成物である。本発明に於て、活性状態にある天然または合成ゼオライトの凍水化のために、たとえば常温又は加熱した流動パラフィン又はその溶液に抗菌性金属を有する活性化ゼオライトを投入することができる。上記のコーティング法の代りに、凍水化されるべき常温又は加温下の活性化された抗菌性ゼオライトに対して流動パラフィン又はその溶液を噴霧して本発明の凍水性を有する抗菌性ゼオライト組成物を経済的に得ることも可能である。

上述のように本発明の凍水性を有する抗菌性ゼオライト組成物を加温下の処理で得ることが好ましい。即ち抗菌性金属を有する活性化された天然または合成ゼオライトを凍水性の流動パラフィン又はその溶液中で50℃以上の加温下で処理した後、固相と液相を分離し、次いで処理済みゼオライト相を50℃以上の温度領域で加熱処理すれば本発明の目的とする凍水能の高い抗菌性ゼオライト組成物が容易に得られる。上述のコーティング法以外に、活性化された抗菌性ゼオライトに対して流動パラフィン又はその溶液の適量を添加して混和機などを用いて混和を実施することによって本発明の凍水性を有する抗菌性ゼオライト組成物を調製することも可能である。

本発明に於ては抗菌性の金属を含む天然ならびに合成ゼオライトの活性化品が使用されるが、これらの抗菌性ゼオライトの活性化は通常の加熱処理を常温または該温下に実施して抗菌性ゼオライト中の水分を必要とする程度までに除去

することにより行なわれる。活性化温度は抗菌性ゼオライトの種類や構造により異なるが、通常の場合、これの活性化は180°~590℃の温度領域で行なわれる。本発明で使用される抗菌性金属を有する天然または合成ゼオライトの大部分は200°~500℃の温度領域での活性化により水分は1%以下程度になる。

本発明で使用される活性化された抗菌性を有する天然または合成ゼオライトの形状は粉末、粒子、ペレット、タブレット、ビーズ、板状、円筒状および其の他特殊成形体（たとえば、ハニカム成形体、糸状成形体）であつても差し支えなく、上記何れの形態の抗菌性ゼオライトに対しても本発明を適用できる。従つて利用目的に適した任意の形状の抗菌性ゼオライトの活性化品を適宜調製し、これに適した本凍水化法を実施すればよい。

次に本発明で使用する抗菌性金属イオンの担持に適したゼオライトの種類について述べる。本発明に於てはシリカ-アルミナのモル比810:

特開昭62-7746(4)

Al_2O_3 が少なくとも 1.5 である天然または合成ゼオライトが好みしく、これらに多少の不純成分が含有されても抗菌性ゼオライト組合物を調製する上には差し支えない。ゼオライトは一般に三次元的に発達した骨格構造を有するアルミノシリケートであつて、一般には Al_2O_3 を基準にして $x\text{M}^2/\text{nO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot y\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$ で表わされる。M はイオン交換可能な金属イオンを表わし、通常は 1 個～2 倍の金属であり、O はこの原子量に対応する。一方 x および y はそれぞれ金属酸化物、シリカの係数、z は結晶水の数を表わしている。ゼオライトは、組成、細孔径、比表面積などの異なる多くの種類が知られているが、本発明で使用する抗菌性金属イオンの担体としては、前述の如く、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が 1.5 以上であり、細孔が発達しており、且つ比表面積の大きなものが好ましい。抗菌性の金属としては本発明では銀(I)、銅(I 及び II)、亜鉛(I)、水銀(I)、錫(I 及び II)、鉛(I)、ビスマス(I)、カドミウム(I)、クロム(II)、コ

バルト(I)、ニッケル(I) の群より選ばれた 1 種または 2 種以上の金属が使用されるが、これらの抗菌性金属のゼオライトへの担持は上述の抗菌性金属イオンを含む溶液を用いてゼオライトとのイオン交換を常温または高温で実施することにより、抗菌性金属の必要量を導入すればよい。イオン交換法で所定の組成に調製された抗菌性ゼオライトは水洗されて過剰の金属イオンを抗菌性ゼオライト固相より除去され、次いで 100℃～110℃付近で乾燥され、最終的に前述した如く、180℃～590℃で加熱活性化される。次に本発明に基づいて、上述の方法により得られた活性な抗菌性ゼオライトに対して、流動パラフィンのコーティングを実施すればよい。

本発明でコーティング用の素材として使用される抗菌性ゼオライト中の抗菌性金属としては前述した抗菌性金属群より選ばれた 1 種または 2 種以上が使用される。さらに、抗菌性ゼオライト中の抗菌性金属の占める量は、抗菌性金属

の種類やこれを担持するゼオライト母体の構造の差異により、また使用目的により異なってくる。例えば、金属-ゼオライト(無水基準)中に占める金属の量は、銀については 2.6 重量% 以下が適当であり、好みしく範囲は 0.001～5 重量% である。また銅および亜鉛についていえば、金属-ゼオライト(無水ゼオライト基準)中に占める銅又は亜鉛の量はいずれも 3.5 重量% 以下であり、好みしい範囲は 0.01～1.5 重量% にある。勿論上例の銀、銅および亜鉛を併用して利用することも本発明で可能である。また本発明で使用する銀、銅、亜鉛、水銀、錫、鉛、ビスマス、カドミウム、クロム、コバルトおよびニッケルのゼオライト結合体中には例えばナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、鉄あるいは他の金属が共存していても抗菌効果を妨げることはないので、これらの金属の共存や混存は何ら差し支えない。

既述した如く、本発明で抗菌性金属の担持に使用される $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比が 1.5 以上の

ゼオライト素材としては天然または合成品の何れのゼオライトも使用可能である。例えば天然のゼオライトとしてはアナルシン(Analcime: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.6 \sim 5.6$)、チャバサイト(Chabazite: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.2 \sim 6.0$ または 6.4～7.6)、クリノブチロライト(Clinoptilolite: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 8.5 \sim 10.5$)、エリオナイト(Erionite: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5.8 \sim 7.4$)、フォージャサイト(Paujasite: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4.2 \sim 4.6$)、モルデナイト(Mordenite: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 8.3 \sim 10.0$)、フィリップサイト(Phillipsite: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.6 \sim 4.4$)などが使用可能なものとして挙げられる。これらの典型的な天然ゼオライトは本発明の抗菌性ゼオライトの調製に必要なゼオライト素材として好適である。一方合成ゼオライトの典型的なものとしては A-型ゼオライト($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.5 \sim 2.4$)、X-型ゼオライト($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2 \sim 3$)、Y-型ゼオライト($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3 \sim 6$)、モルデナイト($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 9 \sim 15$)、

特開昭62-7746(5)

ハイシリカゼオライト ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 2.0$) などが挙げられ、これらの合成ゼオライトは本発明の吸水性を有する抗菌性ゼオライト組成物調製の一素材として好適である。上例中、特に好ましいものは、合成の α -型ゼオライト、 β -型ゼオライト、 γ -型ゼオライト、ハイシリカゼオライトおよび合成又は天然のモルデナイトである。

次にコーティング剤として用いられる流動パラフィンならびにコーティング法を詳細に説明する。前述した如く、本発明のコーティング剤としては流動パラフィンが本発明の吸水性を有する抗菌性ゼオライト組成物を得るために好適である。これらの流動パラフィンはそのまま又は適当な溶媒中の溶液として使用される。

流動パラフィン系のコーティング剤としては比重が0.8～0.9、粘度が9.5～80 cSt(37.8℃に於ける動粘度)範囲内の流動パラフィンが、活性化された抗菌性ゼオライトのコーティングを円滑に実施してその吸湿能を著しく抑制し

パラフィン用の溶媒としては難燃性の溶媒、例えば四塩化炭素(CCl_4)、トリクロルエチレン($\text{CHCl}_2\cdot\text{CHCl}_2$)などが好ましい。溶媒で流動パラフィンを希釈する利点は、流動パラフィン本来の粘度をより小さくし、吸水性ゼオライトを得るために攪拌や2相分離などの操作がより容易になる点にある。上述の流動パラフィンの溶媒希釈液中に占める量としては、好ましい吸水性を有する本発明の抗菌性ゼオライト組成物を得るために少なくとも25%（容積パーセント）以上が通常必要である。上記の値以下では流動パラフィン量の減少とともに活性化された抗菌性ゼオライトのコーティングが不完全となり、吸湿度が増大する傾向にある。コーティング剤又はその溶液は熱的に安定なものが好ましく、少なくとも100℃で熱分解や変性をきたさず、さらに活性化抗菌性ゼオライト自体の特性に悪影響を与えるものが望ましい。本発明に於ては活性化抗菌性ゼオライトのコーティングは常温または加温下に実施されるが、加温下の実施が

たり、または殆んど無視できる状態にするために好適である。本発明に使用好適を流動パラフィンの典型的なものとしては少なくとも100℃で熱的に安定なものが好ましく、例えば日本工場規格E-9005の流動パラフィン（比重>0.855；沸点約300℃以上）やスモイル系のP-70（比重0.84；引火点184℃；13.8 cSt）、P-200（比重0.86；引火点218℃；42.9 cSt）などが例示される。上記の例示した流動パラフィンは吸水性で水に殆んど不溶である。本発明では活性化抗菌性ゼオライトの吸水性を極端に少なく例えれば零に抑える必要がある場合はこれらの流動パラフィンは無希釈の状態で使用され、一方利用目的から見て僅かな吸湿性は差し支えない又は好ましい場合は適当な吸水性溶媒で希釈されて使用される。流動パラフィン系のコーティング剤を溶媒で希釈する程度は対象とする活性化された抗菌性ゼオライトの種類や形状により、またそれの必要とされる吸水性の程度により異なる。流動

好ましい。かかる加温下のコーティングを実施することにより抗菌性ゼオライト相への流動パラフィンや溶媒の過剰吸着を防止出来る利点がある。本発明に於ては50℃以上の加熱下の処理が抗菌性ゼオライト上に均一なコーティング皮膜や濡れを形成させるために有効である。さらにゼオライト相とコーティング液の2相を吸引や遠心法などにより分離する際に、これらを50℃以上の加熱下で実施すれば過剰のコーティング液の固相よりの離脱がより容易になる利点がある。本発明の方法により必要とする程度に流動パラフィンでコーティングされた吸水性の抗菌性ゼオライトに対して、引き続き50℃以上、通常50℃～250℃の温度領域で加熱処理を常圧または減圧下に実施すると、この結果固相より過剰の流動パラフィンや溶媒が除去されると共にゼオライト組成物はより均一に流動パラフィンでコーティングされる利点がある。上記の熱処理を実施する上にも使用する流動パラフィン又は溶液は少なくとも100℃で熱的

に安定であり、また使用容積は引火を避けるために難燃性のものが望ましい。

次に本発明の方法により得られる疎水性を有する抗菌性ゼオライト組成物の主な特徴について記述する。本発明で得られる疎水性の抗菌性ゼオライトの吸湿能（吸水能）はコーティングしていない抗菌性活性ゼオライトのそれに比較して極端に低く、後述の実施例に記載した吸水試験データからも明白の如く、その吸湿能を殆んど零にすることも可能である。対象とする活性化した抗菌性ゼオライトの吸湿能の調整範囲は、無希釈の流動パラフィンを用いるかまたは流動パラフィンの希釈液を用いるかを使用目的に応じて選択することにより、さらにこれらの希釈液中のコーティング剤の含有量、コーティング方法、既述した熱処理条件などを調節することにより行なわれる。本発明の流動パラフィンによるコーティング法を活性化抗菌性ゼオライトに適用した場合、得られる疎水性を有する抗菌性ゼオライト組成物は構造的にも安定で、

疎性ゼオライト組成物の種類や構造により異なるが通常300°～600°Cの温度域の加熱活性化が行なわれる。

次に本発明により得られる疎水化性ゼオライト組成物の抗菌力を試験するためにエスケリッテアコリ (*Escherichia coli*)、スタフイロコッカスアウレウス (*Staphylococcus aureus*)、シユードモナスエルギノサ (*Pseudomonas aeruginosa*)、カンジダアルビカンス (*Candida albicans*)、アスペルギルスフラバス (*Aspergillus flavus*)、アスペルギルスニガ (Aspergillus niger)、トリコフィトメンタグロフィテス (*Trichophyton mentagrophytes*)などの細菌類を使用して抗効力の評価ならびに *Aspergillus flavus*, *Aspergillus niger*などを用いて真菌の死滅率の測定を実施したこと、本発明の疎水性を有するゼオライト組成物は優れた効果を発揮することが確認された（後述の実施例参照）。

次に本発明の実施の概要を実施例により説明

且つ耐熱性も大きい利点がある。さらに本発明により得られる疎水性を有する抗菌性ゼオライト組成物の吸湿能は、前述の如く、極端に小さくでき、また上記組成物を構成する個々の結晶性粒子の凝集性も少なく、フィラーとして好ましい特性を有していることが確認された。本発明の疎水性の抗菌性ゼオライト組成物を高分子体への抗菌性付与を目的とするフィラーとして使用する場合、高分子体へのゼオライト微粒子の分散が均一に行なわれ高分子体のカビに対する抵抗性や各種細菌に対する抗菌能が増大する利点があることが判明した。本発明の活性化された抗菌性ゼオライトの疎水化法は抗菌性を有するゼオライトの粉末のみならず、粒状品や成型品の疎水化にも適用でき、これは後述の実施例に示される通りである。

次に本発明の疎水性を有する抗菌ゼオライト組成物を加熱して本来のゼオライトの吸湿性や他の特有の機能を回復させることは可能である。この場合の再生温度は疎水性を有する抗

するが本発明はその要旨を越えぬ限り本実施例に限定されるものではない。

実施例 1 及び 2

本実施例は活性化された抗菌性ゼオライトの成型体 (NaAgZ $\frac{3}{4}$ " ベレット) のコーティング液として流動パラフィン系のスマイル (smoil) P-70 ならびに P-200 を用い、本発明にもとづいて疎水性を有する抗菌性ゼオライト組成物の成型体を製造する具体例に関するものである。

(I) 使用した抗菌性ゼオライトの成型体

銀 1.2.3 % (無水ベース) を含む A 型ゼオライト NaAgZ (Z : A 型ゼオライトの母体) より成る抗菌性の A - 型ゼオライト成型体を $\frac{3}{4}$ " ベレット (平均圧縮強度 $\bar{C} = 6.5 \text{ kg/ベレット}$) とした。

これはコーティングの前に 450°C で 1 時間 10 分焼成され活性化された。

(II) 使用したコーティング液 (流動パラフィン)

スマイル P-70 : 比重 0.84; 引火点 184°C; 粘度 13.3 cSt

(37.8℃)

スモイルP-200:比重0.86;引火点218℃;粘度42.9cSt
(37.8℃)

(iii) 硫水化法

上記の方法により活性化された抗菌性A型ゼオライト($\text{NaAgZ} \frac{1}{2}\%$ ペレット)の約3.5gに対してスモイルP-70(実施例1)またはP-200(実施例2)の7.5mlをコーティング液として添加し、得られた混合物を室温下に30分間ゆるやかに攪拌した。次にゼオライト成型体を吸引法によつて汎別してから120℃にて30分間熱処理した。かかる方法により得られた硫水性を有する抗菌性ゼオライト組成物の成型体5~8gを精秤し、これについて吸湿試験を温度 $25^\circ \pm 2$ ℃、相対湿度RH=67±3%の恒温恒湿下で行なつた。

試験の結果を第1~2図の吸湿曲線に示す。第1図の曲線1は実施例1で得られた硫水性を有する抗菌性ゼオライト組成物の成型体($\text{NaAgZ} \frac{1}{2}\%$ ペレット)を用いて得られた吸湿

過時点では硫水性化処理なしの $\text{NaAgZ} \frac{1}{2}\%$ ペレットのそれの約50%であり、また前者の吸水率は24時間経過時点では後者のそれの約32%に過ぎない。これより見ても本発明の硫水化の効果は大きいことが判明する。

実施例3

本実施例は活性化された抗菌性ゼオライト微粉末(NaAgCuY ;Y=Y-型ゼオライトの母体)のコーティング液として流動バラフイン系のスモイル(smoil)P-70を用い、本発明にもとづく混和法により硫水性を有する抗菌性ゼオライト組成物の調製を実施する具体例に関するものである。

(ii) 使用した抗菌性ゼオライト微粉末

$\text{NaAgCuY:Ag} = 2.7\%$; $\text{Cu} = 6.1\%$ (無水基準)

組成YはY-型ゼオライトの母体を示す上記の抗菌性ゼオライトの平均粒子径 $D_{av} = 0.98 \mu\text{m}$

これは混和によるコーティングの前に360℃で2時間焼成されて活性化された。

曲線を示したものであり、一方第2図の曲線2は実施例2で得られた硫水性を有する抗菌性ゼオライト組成物の成型体を用いて得られた吸湿曲線を示すものである。さらに両図中の曲線3は本実施例と比較する目的で、本実施例に使用したと同じ抗菌性ゼオライト(NaAgZ)の $\frac{1}{2}\%$ ペレットであつて硫水性処理をしていない物を使用して得られた吸湿曲線を示す。曲線3と曲線1または2を比較すれば、本発明の硫水化法を抗菌性ゼオライト組成物の成型体に適用することにより、そのコーティングは良好に実施され吸湿能は著しく抑制されるることは明らかである。実施例1のスモイルP-70を使用して得られた硫水性を有する抗菌性組成物の成型体の吸水率は4時間経過時点では、硫水性化処理なしの $\text{NaAgZ} \frac{1}{2}\%$ ペレットのそれの約61%であり、また前者の吸水率は24時間経過時点では後者のそれの約36%である。一方実施例2のスモイルP-200を使用して得られた硫水性を有する抗菌性組成物の成型体の吸水率は4時間経

(i) 使用したコーティング液

実施例1に使用したスモイルP-70と同質のものを使用した。

(ii) 硫水化法

前述した方法により活性化された NaAgCuY 微粉末5.00gに対してスモイルP-70 3.20gを添加し混和機(ニーダー:双軸)を用いて約80分間にわたる混和を外気を遮断して実施した。かかる混和法を用いてスモイルP-70を均一にコーティングされた NaAgCuY に対して、さらに120℃の温度下の熱処理を30分間行なつて NaAgCuY 相のコーティング剤液による濡れがより均一になるよう措置された。

上記の方法により製造された硫水性を有する抗菌性ゼオライト組成物(NaAgCuY)の5~7gを精秤し、吸湿試験を温度 $24^\circ \pm 2$ ℃、相対湿度RH=69±3%の恒温恒湿下で実施した。試験の結果を第1表に示した。

特開昭62-7746(8)

第1表 吸水率(%)

経過時間 (hr)	0.5	2	4	6	8	10	14	18	24
実施例3	0.34	0.45	0.61	0.74	0.84	0.92	1.10	1.22	1.38
比較例	0.92	3.48	5.42	7.51	9.39	11.34	15.00	18.50	23.57

第1表の比較例は実施例3に使用した抗菌性ゼオライト(NaAgCuY ; $D_{av} = 0.9 \text{ } 8\mu\text{m}$)であつて破水性化処理をしていない物の吸湿に関する経時変化を示したものである(測定条件: 温度 $24^\circ \pm 2^\circ \text{C}$; $RH = 69 \pm 3\%$)。本実施例で得られた吸水性を有する抗菌性ゼオライト組成物(NaAgCuY)の吸湿能は極めて優少であり、第1表に記載した如く、10時間経過時点でも吸水率は1%以下に過ぎず、さらに24時間経過後もそれは1.38%である。実施例3と比較例を比較すれば、本発明の抗菌性ゼオライトの破水化は優れていることは明白である。

実施例4～8

本実施例は活性化された抗菌性ゼオライト(NaAgCuY または NaAgCuZ)微粉末及び流動バラ

以上: 粘度約7.5 cSt (57.8°C)
実施例5: 実施例4と同じLP

実施例6A及び6B: LP/CHCl₃-CHCl₂希釈液(各々LP=80%及びLP=70%)

但しLPは実施例4に使用したと同じものを使用

実施例7: スモイルP-70: 比重0.84;
引火点184°C; 粘度13.8 cSt
(57.8°C)

実施例8: スモイルP-200: 比重0.86;
引火点218°C; 粘度42.9 cSt
(57.8°C)

(ii) 破水化法

活性化された抗菌性ゼオライトの微粉末 NaAgCuY または NaAgCuZ の約3.2gに対して(iii)項に記載した流動バラフイン系のコーティング液70mlを添加し、引焼き得られた混合物を45分間攪拌した。攪拌終了後に抗菌性ゼオライト相を吸引法によつて沪別し、次い

フイン(LP)系のコーティング液を用い、本発明にもとづいて吸水性を有する抗菌性ゼオライト組成物を製造する具体例に関するものである。

(i) 使用した抗菌性ゼオライト

下記の2種類の抗菌性Y-型ゼオライト微粉末(第2表参照)を使用した。

NaAgCuY 微粉末、 $D_{av} = 1.38 \mu\text{m}$; Ag=2.45%;

Cu=8.37%(100℃乾燥基準);

Y=Y-型ゼオライトの母体

NaAgCuZ 微粉末、 $D_{av} = 2.46 \mu\text{m}$; Ag=2.3%;

Cu=7.26%(100℃乾燥基準);

Z=A-型ゼオライト母体

これら2種の抗菌性ゼオライトの微粉末はコーティングの前に $350^\circ \sim 360^\circ \text{C}$ で2時間30分焼成されて活性化された。

(ii) 使用したコーティング液(流動バラフイン系; 第2表参照)

実施例4: 流動バラフイン(LP)試薬一級品: 比重>0.855; 沸点約300

で第2表記載の条件にて熱処理を一定時間行ない、最終的に本発明の吸水性を有する抗菌性ゼオライト組成物を得た。

第2表 抗菌性ゼオライトの破水化(実施例4～8)

実施例	活性化された抗菌性ゼオライトの種類と使用量	コーティング液の種類と使用量	コーティングされた吸水性ゼオライト組成物の熱処理	
			温度	時間
4	$\text{NaAgCuY}, 32g$	LP(100%), 70ml	100°C	30分
5	$\text{NaAgCuZ}, 32g$	LP(100%), 70ml	100°C	30分
6A	$\text{NaAgCuZ}, 32g$	LP/CHCl ₃ -CHCl ₂ , 70ml, LP=80%	150°C	30分
6B	$\text{NaAgCuZ}, 32g$	LP/CHCl ₃ -CHCl ₂ , 70ml, LP=70%	120°C	40分
7	$\text{NaAgCuZ}, 32g$	P-70(100%), 70ml	150°C	30分
8	$\text{NaAgCuZ}, 32g$	P-200(100%), 70ml	140°C	40分

LP=流動バラフイン試薬一級品

上述の如くして得られた吸水性を有する抗菌性ゼオライト組成物の5～8gを精秤し、これに対する吸湿試験を温度 $20^\circ \pm 2^\circ \text{C}$ 、相対湿度 $RH = 65 \pm 2\%$ (第3表)および温度 $25^\circ \pm 2^\circ \text{C}$ 、 $RH = 89 \pm 2\%$ (第4表)の恒温恒湿

下で実施した。

吸湿試験の結果を第3表および第4表に表示した。第3表は実施例4で得られた本発明の疎水性を有するゼオライト組成物(NaAgCuY)に関するものであり、そこで比較例は実施例4に素材として使用したと同じ抗菌性ゼオライト(NaAgCuY)の活性化品(350℃にて1.5時間活性化)の吸水率の経時変化を示したものである。両者の吸湿能の比較より、明らかに実施例4の疎水化は完全であり、得られた疎水性を有する抗菌性ゼオライト(NaAgCuY)の吸湿能は零である。

第3表 吸水率(%) (実施例4)

経過時間 (hr)	0.5	2	4	5	8	10	14	16	24
4	0	0	0	0	0	0	0	0	0
比較例	0.73	2.67	4.17	5.40	6.68	7.83	10.48	13.01	16.57

次に、第4表は実施例5～8で得られた本発明の疎水性を有するゼオライト組成物(NaAgCuZ)に関するものである。

を使用して得られた本発明の疎水性を有するゼオライト組成物(NaAgCuZ)に関するものであるがP-70とP-200のコーティング効果はほぼ同じ程度であるが、後者の方が前者に比較して、若干優れた結果を与えることが判明した。以上より、第2表記載の条件で熱処理をコーティング終了後に実施することにより得られる疎水性を有する抗菌性ゼオライト組成物では、コーティング剤による崩れがより均一化される効果があるために、吸湿率はさらに一度と抑制されることが確認された。

次に本発明により得られた疎水性を有する抗菌性ゼオライト組成物の抗菌能を見るために抗菌力の評価と真菌の死滅率の測定を実施した。抗菌力の評価は下記の方法によつた。被験物質を100mg/mlの濃度に懸濁し、ディスクにしみこませた。培地は細菌類についてはミューラー・ヒントン(Mueller Hinton)培地、真菌についてはサブロー寒天培地を使用した。被験菌は、生理食塩水10%ml浮遊させ、培地に0.1mlコ

第4表 吸水率(%) (実施例5～8)

経過時間 (hr)	0.5	2	4	6	8	10	14	16	24
5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6A	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6B	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7	0.16	0.34	0.51	0.68	0.76	0.86	1.14	1.35	1.69
8	0.04	0.11	0.11	0.14	0.17	0.19	0.26	0.37	0.54
比較例	1.15	4.03	6.21	7.82	9.39	10.84	13.47	15.97	19.28

表中の比較例は実施例5～8に素材として使用したと同じ抗菌性ゼオライト(NaAgCuZ)の活性化品(350℃にて1.5時間活性化)の吸水率の経時変化を示したものである。比較例と実施例5、6Aおよび6Bの吸湿試験の比較よりみて、70～100%のLP液をコーティング液として使用して得られる本発明の疎水性を有するゼオライト組成物の吸湿能は零になり、本組成物の疎水化は好ましく達成されることがわかる。実施例7,8はスマイル系のコーティング液

シラージ棒で分散させ、被験ディスクをその上にはりつけた。効果の判定に際しては、細菌類の場合は57℃で1時間で阻止帯形成の有無を観察した。また真菌の場合は30℃で1週間後判定した。次に真菌の死滅率の測定を下記の如く実施した。*Aspergillus Flavus*および*Aspergillus niger*の胞子懸濁液(10^4 /ml)の1mlを被験物質懸濁液(500mg/ml)9mlの中へ注入混ぜし、24時間30℃で作用させた。その後1mlをサブロー寒天培地に分散させ、30℃で48時間後、生存個体数を測定し、死滅率を求めた。

第5表 抗菌性の評価

被験菌	実施例4で得られた疎水性を有する抗菌性ゼオライト組成物	実施例6Aで得られた疎水性を有する抗菌性ゼオライト組成物	実施例6Bで得られた疎水性を有する抗菌性ゼオライト組成物
<i>Escherichia coli</i>	+	+	+
<i>Staphylococcus aureus</i>	+	+	+
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	+	+	+

第6表 真菌の死滅率の測定

試料	被検菌 Aspergillus Flavus	Aspergillus niger
実施例4で得られた疎水性を有する抗菌性ゼオライト組成物	100%	100%
実施例5で得られた疎水性を有する抗菌性ゼオライト組成物	98%	96%

本発明の疎水性を有する抗菌性ゼオライト組成物の典型的なものについての試験結果を第5表ならびに第6表に表示した。第5表は実施例4 (NaAgCuY)、実施例6 A (NaAgCuZ) および実施例6 B (NaAgCuZ) で得られた疎水性を有する本発明の抗菌性ゼオライト組成物の抗菌性の評価に関するものである。表より抗菌能はいずれの試料も良好であることがわかる。また第6表は被検菌としての Aspergillus Flavus および Aspergillus niger に対する死滅率の測定を、実施例4 (NaAgCuY) および実施例5 (NaAgCuZ) で得られた疎水性を有する抗菌性ゼオライト組

成物の試料を使用して行なつた結果を示すものである。実施例4の試料では前記2種の被検菌に対する死滅率は100%であり、一方実施例5の試料では Aspergillus Flavus に対しては98%、また Aspergillus niger に対しては96%の死滅率が得られた。これらの結果よりみて本発明の疎水性を有する抗菌性ゼオライト組成物の抗菌能や殺菌力は非常に優れていることは明白である。

4 図面の簡単な説明

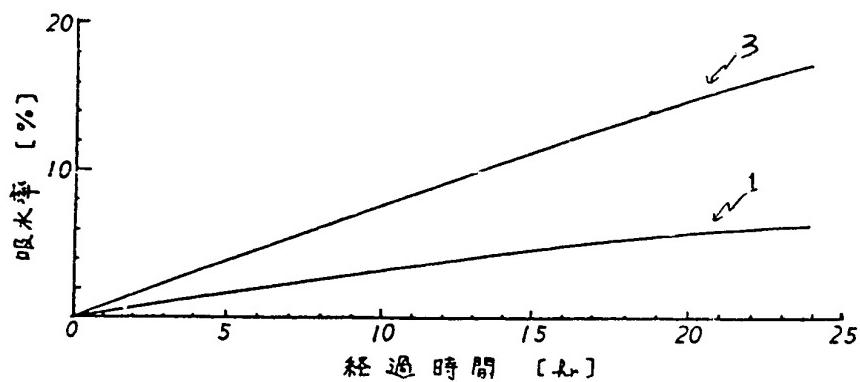
第1及び2図は吸湿曲線である。第1図の曲線1はスマイルP-70を用いて実施例1で得られた疎水性を有する抗菌性ゼオライト組成物の成型体 (NaAgZ 1% ベレット) に関するものであり、第2図の曲線2はスマイルP-200を用いて実施例2で得られた疎水性を有する抗菌性ゼオライト組成物の成型体 (NaAgZ 1% ベレット) に関するものである。両図中の曲線3は実施例1及び2に使用したと同じ抗菌性ゼオライト (NaAgZ 1% ベレット) の活性体を使用して得ら

れた吸湿曲線を示すものである。

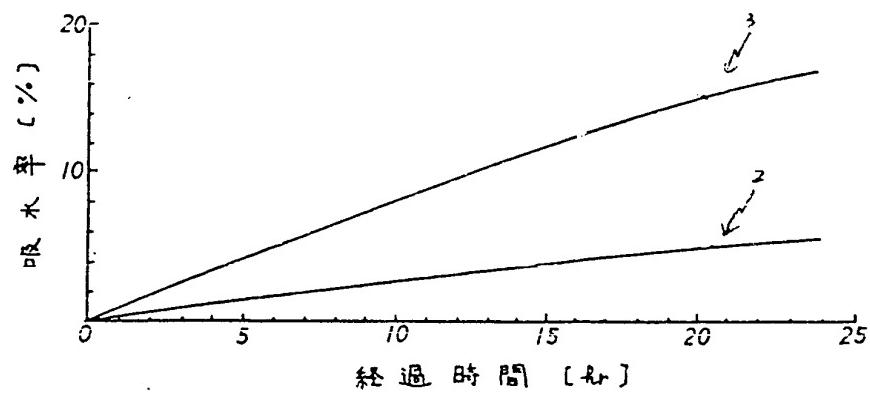
代理人 江崎光好

代理人 江崎光史

代理人 松井光夫



第 1 図



第 2 図